UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

EIWALT RODOLFO HANZL

**Novas Rotas de Síntese de Óxidos de
Titânio e Mistos Titânio-Zircônio
Mesoestruturados Via Método Sol-Gel por
Template com Surfactantes.**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
14/07/2009

EIWALT RODOLFO HANZL

**Novas Rotas de Síntese de Óxidos de Titânio e
Mistos Titânio-Zircônio Mesoestruturados Via
Método Sol-Gel por Template com Surfactantes.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química (Química
Inorgânica).

Orientador: Prof. Dr. Flávio Maron Vichi

São Paulo

2009

Eiwalt Rodolfo Hanzl

**Novas Rotas de Síntese de Óxidos de Titânio e Mistos Titânio-Zircônio
Mesoestruturados Via Método Sol-Gel por Template com Surfactantes.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química Inorgânica.

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Dedicado ao meu pai Josef Hanzl

AGRADECIMENTOS

Inderchemielabor.

Michelle Chagas e Tatiani Marcasso, amigas, companheiras de laboratório, de bandeirão, de cafézinho e o mais importante obrigado por acreditarem em mim, por me chamarem, em um momento difícil que eu passava eu as conheci e vocês, mesmo sem saberem na época, me ajudaram muito. Obrigado.

Minha família, minha mãe Jane, meus irmãos Adriana, Sérgio e Klaus, apoio nas horas mais complicadas e a certeza que apesar dos mau-humores sempre vamos contar uns com os outros.

Flávio Maron Vichi, que me aceitou, orientou e principalmente teve muita paciência.

Paulo e Stella, mais do que vizinhos, amigos. Podem sempre contar comigo por que eu sei que eu sempre poderei contar com vocês.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos do laboratório, Jones, Marina, Carlos, Leonardo, Batata....

Aos Professores Doutores Gianluca, Vera, Marcia Fantini pelo usos dos aparelhos

E a todos que contribuíram para este trabalho.

Dedicado ao meu pai Josef Hanzl

Ismália

Quando Ismália enlouqueceu,
Pôs-se na torre a sonhar...
Viu uma lua no céu,
Viu outra lua no mar.

No sonho em que se perdeu,
Banhrou-se toda em luar...
Queria subir ao céu,
Queria descer ao mar...

E, no desvario seu,
Na torre pôs-se a cantar...
Estava perto do céu,
Estava longe do mar...

E como um anjo pendeu
As asas para voar...
Queria a lua do céu,
Queria a lua do mar...

As asas que Deus lhe deu
Ruflaram de par em par...
Sua alma subiu ao céu,
Seu corpo desceu ao mar...

(Alphonsus de Guimaraens)

RESUMO

Hanzl, E. R., **Novas Rotas de Síntese de Óxidos de Titânio e Mistos Titânio-Zircônio Mesoestruturados Via Método Sol-Gel por Template com Surfactantes**. 2009. 105 p. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Química Inorgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Uma nova rota de síntese via método sol-gel para óxido de titânio (titânia) e óxido misto titânio/zircônio (zircônia) é proposta neste trabalho. As amostras foram submetidas ao tratamento hidrotérmico e obteve-se compostos mesoestruturados e de elevada área superficial. Algumas amostras foram submetidas à calcinação a 450°C para a verificação da estabilidade à altas temperaturas.

As amostras foram analisadas por difratometria de raios-x (DRX), espalhamento de raios-x de baixo ângulo (SAXS), área superficial através do método BET, por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM), além de serem testadas na fotodegradação de corantes.

Foram testados diferentes alcóxidos precursores, isopropóxido de titânio e n-butóxido de titânio; ácidos, clorídrico e nítrico; e surfactantes, Pluronic^R P123, Brij^R 700 e Brij^R 98; e também variadas as quantidades de surfactantes utilizadas, para que fosse possível analisar como estas variações afetam a síntese dos compostos e se estabelecer uma nova rota padronizada utilizando-se os melhores precursores em quantidades ideais.

Para efeito de comparação, foi testada uma rota alcalina de síntese, que levou ao material com área superficial mais elevada.

Como resultado deste trabalho, foi desenvolvida uma nova rota de síntese para óxidos mesoestruturados de titânio e titânio/zircônio com elevada área superficial, na qual a etapa de calcinação para remoção do surfactante foi eliminada. Algumas dos materiais preparados mostraram excelente desempenho na degradação fotocatalítica de um corante comercial.

Palavras-Chave: *Titânia, zircônia, síntese sol-gel com template por surfactante, mesoestruturas, atividade fotocatalítica.*

ABSTRACT

Hanzl, E. R., **New Synthetic Routes for Mesostructured Titanium Dioxide and Mixed Titanium-Zirconium Dioxide Via Surfactant-Templated Sol-Gel Methods.** 2009. 105 p. Dissertação. Programa de Pós-graduação em Química Inorgânica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A new sol-gel based synthetic route for titania and mixed titania-zirconia ceramic powders is proposed in this contribution. This route combines a surfactant-template strategy with hydrothermal treatment, yielding mesostructured compounds with a high surface area. Some samples were calcined at 450 °C in order to verify the stability of the structures at these temperatures.

The materials were characterized by x-ray diffraction (XRD), small angle x-ray scattering (SAXS), surface area (BET method), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and were also tested in the photocatalytic degradation of selected dyes.

Different precursor alcóxidos were used: titanium isopropoxide and titanium n-butoxide. Two different acids were used to catalyze the hydrolysis reaction, HCl and HNO₃. Three surfactants were used as templating agents: Pluronic P123[®], Brij 700[®], and Brij 98[®]. The amount of surfactant was also changed in order to verify how these variations affect the surface area and morphology of the resulting compounds.

For comparison, an alkaline route was also tested, in which the highest surface area was observed.

As a result of this work, a new synthetic route for mesostructured titania and titania-zirconia mixed oxides was developed, in which the surfactant is removed without a calcinations step, resulting in compounds with high surface areas and, in some cases, excellent photocatalytic properties for the degradation of a dye.

Keywords: *titania, zirconia, surfactant template sol-gel synthesis, mesostructures, photocatalytic activity.*

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A_N	Adição Nucleofílica
B700	Surfactante Brij 700 [®] – Aldrich
B98	Surfactante Brij 98 [®] – Aldrich
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller de Análise da Área Superficial e da Porosidade
DRX	Difratometria de Raios x
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
P123	Surfactante P123 [®] – Basf
S	Área Superficial Específica
SAXS	Espalhamento de Raios x de Baixo Ângulo
S_N	Substituição Nucleofílica
TiO ₂	Óxido de Titânio ou Titânia
TiTBt	Tetra-n-butóxido de Titânio
TiTiP	Tetra-isopropóxido de Titânio
ZrO ₂	Óxido de zircônio ou Zircônia
ZrTBt	Tetra-n-butóxido de Zircônio
ZrTNP	Tetra-n-propóxido de Zircônio

Sumário

1. Introdução.....	13
2. Objetivos.....	31
3. Materiais e Métodos.....	32
3.1 Rotas de Síntese.....	32
3.1.1 Síntese Ácida de TiO_2	33
3.1.2 Síntese Ácida $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	36
3.1.2.1 Síntese Alcalina de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	37
3.2 Área Superficial (S).....	38
3.3 Difratomia de Raios x (DRX)	39
3.4 Espalhamento de Raios x de Baixo Ângulo (SAXS).....	39
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
3.6 Atividade Fotocatalítica.....	40
4. Resultados e Discussão.....	42
4.1 Síntese Ácida de TiO_2	42
4.1.1 Análise da Área Superficial e da Porosidade – Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	42
4.1.2 Difratomia de Raios x.....	49
4.1.3 Espalhamento de Raios x em Baixo Ângulo (SAXS).....	53
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
4.2 Síntese Ácida de Óxido Misto $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$	58
4.2.1 Análise da Área Superficial e da Porosidade – Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	59
4.2.2 Difratomia de Raios x.....	61
4.2.3 Espalhamento de Raios x em Baixo Ângulo (SAXS).....	61

4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	62
4.3	Síntese Alcalina de Óxido Misto Titânio Zircônio.....	65
4.3.1	Análise da Área Superficial e da Porosidade – Método Brunauer- Emmett-Teller (BET).....	66
4.3.2	Difratometria de Raios x.....	69
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	70
4.4	Teste de Fotodegradação.....	73
5.	Conclusão.....	76
6.	Perspectivas Futuras.....	77
7.	Bibliografia.....	78

1. INTRODUÇÃO

Titânio.

O titânio (Ti) é um metal cuja descoberta é relativamente recente, por volta do final do século XVIII. Quem primeiro o estudou foi Grégor, padre inglês da paróquia de Menakan, em 1791. Ao analisar minerais da sua região, próxima à província da Cornuália, notou que havia em abundância uma areia pesada, preta, semelhante à pólvora. Com os meios científicos e analíticos de que dispunha na época, realizou nesta areia ensaios físicos e químicos e percebeu que aquele material era constituído por cerca de 26% de óxidos de ferro e manganês, 29% de terra silicosa e cerca de 45% de uma “cal escura avermelhada”, conforme nomenclatura de então. Notou que esta “cal” possuía propriedades diferentes dos demais materiais conhecidos e concluiu tratar-se de um óxido de um novo metal, o qual chamou de “Menakanium” e denominou o óxido deste metal de “Menakanito” (Abreu, 1925).

Em 1797 o químico alemão Klaproth, testou um material proveniente da Hungria, e percebeu tratar-se de um material novo, e o denominou “Titanium”, em homenagem ao deus mitológico, como era costume na época. Mais tarde, ao comparar a areia de Padre Grégor com suas amostras concluiu que ambas eram constituídas do mesmo material, ou seja, o “Menakanium” e “Titanium” eram a mesma substância. O real descobridor do mineral foi, então, Grégor, mas Klaproth, com o prestígio de que dispunha na época,

conseguiu que se adotasse o nome mitológico, em detrimento ao geográfico proposto anteriormente. Quem primeiro conseguiu obter o titânio puro foi Berzelius, em 1824, através da redução do mineral fluorotitanato de potássio com potássio (Abreu, 1925).

O titânio tem número atômico 22, massa molar $47,90 \text{ g.mol}^{-1}$ e é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre, em massa. É um metal muito duro e com elevado ponto de fusão: 1667°C . É um metal leve, forte de fácil fabricação com baixa densidade (40% da densidade do aço). Quando puro é bem dúctil e de fácil manuseio. O ponto de fusão relativamente alto faz com que seja útil como um metal refratário. O titânio é tão resistente quanto o aço, mas 45% mais leve. É 60% mais pesado que o alumínio, porém duas vezes mais forte. Tais características fazem com que o titânio seja muito resistente contra os tipos usuais de fadiga. Ocorre na litosfera principalmente como ilmenita e rutilo, FeTiO_3 e TiO_2 , respectivamente. Possui maior resistência à corrosão que o aço inoxidável e é um bom condutor de calor e eletricidade. A elevada estabilidade química do titânio puro em meios corrosivos torna-o um dos materiais mais utilizados na indústria química, como em vasos de galvanoplastia, e na fabricação de próteses ortopédicas e implantes dentários.

No estado metálico e em ligas com alumínio é utilizado em larga escala pela indústria aeronáutica, em turbinas e motores a jato, e na estrutura de aeronaves. Também é empregado em equipamentos navais e em instalações para a indústria química. Pequenas quantidades de Ti são adicionadas ao aço para formar ligas mais duras e resistentes. A produção mundial de titânio metálico é de cerca de 50.000 toneladas/ano (Lee, 2004).

Óxido de Titânio.

O óxido de titânio (TiO_2 ou titânia) é um material muito atrativo devido às suas múltiplas aplicações. A titânia pode ser usada como foto catalisador (Oh *et al.*, 2004; Tachikawa *et al.*, 2004), como suporte catalítico (Phonthammachai *et al.* 2003), sensores (Yu *et al.*, 2003) e células foto voltaicas (Jiang *et al.*, 2003). É também um semi-condutor de amplo *band-gap* de 3,0eV a 3,2 eV e um foto catalisador com alta eficiência na geração de hidrogênio através da irradiação de luz ultra-violeta (Kitazawa *et al.*, 2003). A titânia também tem sido usada em células solares (Wei *et al.*, 2006), nesse caso a estrutura mesoporosa é muito importante. Seu baixo custo, baixa toxicidade, facilidade de manuseio, e a resistência à corrosão fotoinduzida são algumas das propriedades que tornam esse material tão interessante. No entanto, o TiO_2 disponível comercialmente possui área superficial relativamente baixa, da ordem de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, o que compromete parcialmente sua aplicabilidade (Huang *et al.*, 2005). A titânia utilizada em células fotoeletroquímicas possui área superficial com valor próximo a $120 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Comercialmente, a titânia é utilizada como pigmento branco em tintas, agente opacificante em tintas coloridas, branqueador de papel, carga para plásticos e borracha e em menor escala é usado para alvejar e remover o brilho do náilon (Lee, 2004).

Os polimorfos mais comuns da titânia são o rutilo e a anatase, ambos de estrutura tetragonal. Entre outras diversas estruturas estão a brookita, de estrutura ortorrômbica e a cottunita de estrutura monoclinica (Thompson & Yates, 2006; Diebold, 2003).

As formas anatase e rutilo são as mais utilizadas e estudadas. As células unitárias de ambas as formas podem ser descritas como tendo um átomo de titânio rodeado por seis de

oxigênio em configurações octaédricas. As diferenças em suas celas unitárias estão nas distorções e disposições destes octaedros (Carp *et al.*, 2004). Na anatase cada octaedro está em contato com outros oito vizinhos e estes estão ligados entre si pelos vértices; no rutilo cada um está rodeado por dez e estes se conectam pelas pontas. A Figura 1.1 mostra estas estruturas.

Figura 1.1: Estruturas cristalinas da anatase (A) e do rutilo (B) (Carp *et al.*, 2004).

O octaedro do rutilo não é regular, apresenta pequenas distorções ortorrômbicas e na anatase esta distorção é maior, com menor simetria que a ortorrômbica. Tais variações estruturais explicam as densidades e estruturas de bandas eletrônicas (*band gap*) diferentes que estas formas possuem (Diebold, 2003). Na anatase, por exemplo, tem-se densidade $d = 3,894 \text{ g.cm}^{-3}$ e *band gap* $E_g = 3,2 \text{ eV}$. No rutilo estes valores são de $d = 4,250 \text{ g.cm}^{-3}$ e $E_g = 3,1 \text{ eV}$, respectivamente. As Figuras 1.2 e 1.3 mostram as diferenças nas interações Ti-O nas estruturas cristalinas da titânia.

Figura 1.2: Estrutura cristalina da titânia para a anatase (A) e o rutilo (B). Os íons de titânio estão representados em cinza e os íons de oxigênio em vermelho (Thompson & Yates, 2006).

Figura 1.3: Estrutura cristalina da titânia para a anatase (A) e o rutilo (B). Os íons de titânio estão representados em cinza e os íons de oxigênio em vermelho (Catalayud *et al.*, 2006).

Cálculos termodinâmicos baseados em calorimetria mostram que a forma rutilo é a mais estável, portanto a mais favorável (Navrotsky *et al.*, 1967). A entalpia de transformação de anatase para rutilo é baixa, no entanto a anatase é cineticamente estável, pois sua passagem para a forma rutilo é muito lenta à temperatura ambiente (Kumar *et al.*, 1992; Garvie, 1978). Esta transformação é muito estudada visto que as diferentes formas cristalinas apresentam diferentes comportamentos em reações fotocatalíticas e fotoeletroquímicas (Tanaka *et al.*, 1991). As duas formas podem ser empregadas nestes processos, mas a anatase pura costuma ter um desempenho melhor do que a rutilo (Jung *et al.*, 2004). Os motivos deste melhor comportamento da anatase ainda não são totalmente conhecidos, mas a síntese de anatase pura é melhor do ponto de vista químico e como uso nas técnicas já citadas. As rotas de síntese mais utilizadas na preparação de titânia são: precipitação homogênea (Pedraza & Vasquez, 1999), método solvotérmico (Yin *et al.*, 2003; Kim *et al.*, 2003), métodos de microemulsão (Lim & Hwang, 2004), síntese por combustão (Nagaveni *et al.*, 2004), síntese eletroquímica (Matsumoto *et al.*, 2000), deposição química de vapor (CVD) (Thomas *et al.*, 2007), método Pechini (Arima *et al.*, 1996), o método sol-gel (Kitazawa *et al.*, 2003; Gartnera *et al.*, 2004), e automontagem induzida por evaporação (evaporation-induced self-assembly – EISA) (Liu *et al.*, 2005).

O processo sol-gel é um método que procura diminuir gastos, riscos e poluentes e, portanto, vem se tornando um dos mais importantes para a síntese da titânia e outros materiais. Pode-se produzir rutilo, anatase ou a mistura de ambos dependendo da rota escolhida. A anatase, por exemplo, é muito importante para o uso em células solares, em substituição àquelas feitas de silício, por ser uma possibilidade de se gerar energia a um custo muito menor. Neste caso é muito importante a alta cristalinidade e uma elevada área superficial (Raveendran *et al.*, 2008).

Para os tipos de aplicação buscados neste projeto é desejável um incremento na área superficial da titânia, mas uma ordem estrutural completa não é crucial, visto que os efeitos de seletividade de forma não estão envolvidos em muitas das suas aplicações.

Os compostos de titânia mesoestruturados possuem uma superfície ativa maior, o que incrementa sua ação fotocatalítica.

Zircônio.

O zircônio (Zr) é o décimo oitavo elemento em abundância na crosta terrestre, em massa. Foi descoberto na forma de óxido em 1789 por Klaproth no mineral zircão (ZrSiO_4) encontrado em pedras semipreciosas provenientes do Ceilão (atualmente, Sri Lanka). Este mineral ainda é a maior fonte de zircônio. Seu nome deriva do árabe *zargun* que significa "cor dourada", característica do silicato. J. J. Berzelius foi quem primeiro isolou o metal, embora bastante impuro, em 1824 por redução de K_2ZrF_6 com potássio. A primeira amostra dúctil do metal com razoável grau de pureza foi obtida por Lely e Hamburger em 1914 na Alemanha. Em 1925, van Arkel e de Boer desenvolveram um processo de refinamento para produzir zircônio muito puro.

O Zr possui número atômico 40, massa molar $91,22 \text{ g.mol}^{-1}$ e ponto de fusão 1857°C . É produzido em baixa escala e tem resistência à corrosão melhor que o titânio, sendo muito utilizado em equipamentos na indústria química. Seu uso mais importante é na fabricação de revestimento para o combustível UO_2 em reatores nucleares refrigerados a água, devido à sua baixa absorção de nêutrons. Também é usado na fabricação de ligas com o aço e com outros metais, como o nióbio, com o qual forma um importante semicondutor (Lee, 2004).

Óxido de Zircônio.

O óxido de zircônio (ZrO_2 ou zircônia) é um óxido de metal de transição especial, por possuir características bifuncionais, de ácido e base fracos (Liu *et al.*, 2004). Ele exibe em sua superfície um grande número de vacâncias de oxigênio. A alta capacidade de troca iônica e atividade redox fazem com que este material seja muito usado em reações catalíticas, como suporte, promotor ou mesmo catalisador. Além disso, a zircônia possui alta estabilidade química e resistência mecânica, o que a torna favorável para a utilização em processos de endurecimento cerâmico, revestimento térmico e como sensores de oxigênio (Wu *et al.*, 2004; Mamak *et al.*, 2000).

A zircônia mesoporosa, no entanto, possui baixa estabilidade térmica (Ivanov *et al.*, 2006), o que torna difícil sua síntese por *template* com surfactante, uma vez que durante a eliminação deste a estrutura entra em colapso (Duan *et al.*, 2008). Por isso é mais interessante, no caso da zircônia, obtê-la na forma de um compósito com outro material. Uma alternativa proposta, por exemplo, é a obtenção de zircônia sulfatada mesoestruturada termicamente estável, com amplo potencial como catalisador em vários processos químicos (Ivanov *et al.*, 2006).

Óxido Misto de Titânio e Zircônio.

A quantidade de trabalhos com compósitos cerâmicos vem aumentando nos últimos anos devido às propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e térmicas que estes compostos apresentam em relação às cerâmicas feitas a partir de único metal (Schmidt *et al.*, 2004; Al-Dawery & Butler, 2001). O óxido binário $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, por exemplo, exibe uma atividade

fotocatalítica muito maior do que a titânia pura (Zou & Lin, 2004). Um composto binário de titânio e zircônio com propriedades catalíticas interessantes é o titanato de zircônio, normalmente sintetizado através da mistura dos óxidos em quantidades estequiométricas seguida de aquecimento prolongado a temperaturas entre 1100 e 1350 °C. (Ananta *et al*, 2003). Recentemente desenvolvemos em nosso grupo, numa colaboração com pesquisadores do Instituto de Pesquisas em Energia Nuclear (IPEN) uma rota de síntese alternativa baseada no processo sol-gel, em que as temperaturas utilizadas são muito mais baixas (450 °C) (Cosentino *et al*, 2006). Foi verificado que o método sol-gel permite que se obtenha o composto binário e evita as temperaturas elevadas.

Os óxidos mistos mesoestruturados de titânio e zircônio tendem a apresentar uma atividade fotocatalítica maior do que os óxidos destes metais puro, além de apresentarem maior estabilidade térmica (Zhou *et al.*, 2008).

Método Sol-Gel.

O método sol-gel tem se tornado uma das técnicas mais apropriadas para a síntese de compostos estruturados (Phonthammachai *et al* 2003). Este processo foi utilizado pela primeira vez na companhia Schott Glass, em 1939, para a deposição em camadas delgadas de óxido sobre vidro. A estrutura do gel não é destruída, mesmo quando a secagem é efetuada em condições extremas. Isto demonstrou a existência de um esqueleto estrutural sólido no interior dos géis, o que tornou possível preparar corpos com porosidade superior a 95%, com elevado interesse para o isolamento acústico e térmico (Hiratsuka *et al.*, 1995).

Resumidamente, esta técnica envolve a hidrólise e a policondensação de um alcóxido metálico a um hidróxido ou óxido sob condições específicas de reação (Khalil & Zaki, 2001).

O termo sol, de maneira geral, é empregado para definir partículas coloidais, de dimensão entre 1 e 100nm, estável em fluido. O termo gel pode ser definido como um sistema formado por uma estrutura rígida de partículas coloidais, o chamado *gel coloidal*, ou de cadeias poliméricas, o *gel polimérico*, que imobiliza a fase líquida em seus interstícios (Iler, 1979). O processo sol-gel é baseado em reações de polimerização inorgânica, que após as reações de hidrólise e subsequente condensação formam as partículas coloidais ou as cadeias poliméricas lineares (Aegerter, 1989).

No caso da preparação de óxidos metálicos pela rota sol-gel a principal vantagem é a possibilidade de se controlar a microestrutura e homogeneidade do produto formado, além do menor gasto energético, uma vez que o processo é normalmente realizado em temperaturas mais baixas que as empregadas nas sínteses convencionais de cerâmicas. Entretanto, neste processo o controle da etapa de hidrólise é de fundamental importância.

A natureza e as propriedades do produto são determinadas, pelo tipo de alcóxido utilizado; do meio, ácido ou básico, dos catalisadores utilizados para se obter este meio; do solvente e de outros fatores, como por exemplo, a temperatura.

A Figura 1.3 mostra diversas possibilidades para as sínteses com o processo sol-gel.

Figura 1.3: Possíveis aplicações para a síntese sol-gel (A. Pohl, 2004).

A partir dos precursores obtém-se o sol. O gel é formado a partir do sol após a evaporação do líquido dispersante. Nesta etapa forma-se uma rede tridimensional a partir da adesão de partículas sol. Pode-se controlar a viscosidade do gel para fabricarem-se fibras, peças ou filmes. O gel também pode ser secado originando o xerogel (*xero* = seco). Os xerogéis também são sistemas tridimensionais, mas não possuem a plasticidade dos géis. Se forem aquecidos os xerogéis podem sofrer entre outros processos a densificação e o aumento da cristalinidade. Com o aumento da temperatura, aumenta-se a cristalinidade,

porém diminui a porosidade, devido ao colapso dos poros na medida em que a rede formada ganha energia para a sua reestruturação. Isto acarreta em uma estrutura de maior densidade (Silva Filho, 2007). A Figura 1.4 mostra as possibilidades de evolução dos materiais a partir do método sol-gel.

Figura 1.4: Possibilidades de formação de estruturas pelo método sol-gel, dos precursores até o óxido cristalino (A. Pohl, 2004).

Reações de Hidrólise.

Os alcóxidos de metais de transição, $M(OR)_z$, especialmente os do grupo d^0 de transição (Ti, Zr), são muito utilizados como precursores para vidros e materiais cerâmicos. Estes alcóxidos em geral são muito reativos devido à presença dos grupos OR de elevada eletronegatividade e que estabilizam o metal em seu maior estado de oxidação, tornando-o mais suscetível ao ataque nucleofílico (Brinker & Scherer, 1990).

Para metais coordenados saturados e na ausência de catalisador tanto a hidrólise quanto a condensação ocorrem pelo mecanismo de substituição nucleofílica (S_N), envolvendo a adição nucleofílica (A_N), seguida pela transferência de próton da molécula atacante para um alcóxido ou ligante hidroxila, sem o estado de transição, e a remoção das espécies protonadas como álcool ou como água.

As reações de hidrólise, condensação e complexação seguem o esquema genérico a seguir, no qual “X” representa o átomo de hidrogênio, no caso da hidrólise; um átomo de metal, no caso da condensação ou um ligante, orgânico ou inorgânico, no caso da complexação.

Na primeira etapa do processo (1) ocorre a adição nucleofílica de um grupo $\text{OH}^{\delta-}$ carregado negativamente à carga positiva do átomo de metal $\text{M}^{\delta+}$. Esta primeira etapa provoca um incremento no número de coordenação do átomo de metal de transição. Em seguida (2) ocorre a transferência, sem o estado de transição, do próton carregado positivamente em direção ao grupo $\text{OH}^{\delta-}$ carregado negativamente. Finalmente, em (3) há a separação do ligante protonado ROH carregado positivamente (Livage & Sanchez, 1992).

Neste trabalho realizou-se a hidrólise de precursores alcóxidos, tetra *n*-butóxido de titânio (TiTBT); tetraisopropóxido de titânio (TITIP); tetra *n*-butóxido de zircônio (ZrTBT) e tetra *n*-propóxido de zircônio (ZrTNP). Para a síntese do TiO₂ as reações do alcóxido de titânio com água formam hidróxido e álcool, conforme o esquema a seguir. Neste trabalho utilizou-se o etanol como dispersante. A hidrólise é total quando uma quantidade suficiente de água é adicionada.

O átomo de titânio sofre o ataque nucleofílico pelos átomos de oxigênio das moléculas de água. Em seguida ocorre a transferência de próton e depois a saída das moléculas de água.

As unidades de hidróxido, ao se aproximarem, sofrem uma condensação:

Este processo, que ocorre de maneira dinâmica e simultânea, promove a formação de partículas através da policondensação que se dá tridimensionalmente a partir dos centros tetraédricos formados pelos átomos de titânio (Pohl, 2004; Gotic *et al.*, 1996). As partículas podem evoluir para agregados tridimensionais ou lineares, dependendo do precursor. O catalisador ácido ou básico é fundamental nesta etapa. Eles influenciam tanto a taxa de hidrólise quanto de condensação e a estrutura do composto formado.

O catalisador ácido serve para protonar a carga negativa do grupo alcóxido, tornando a reação mais rápida, produzindo bons grupos de saída e eliminando a necessidade de transferência de próton dentro da etapa de transição. Nestas reações a condensação é direcionada preferencialmente para dos extremos das cadeias, em detrimento da parte central, resultando, portanto em cadeias poliméricas mais extensas, muito pouco ramificadas (Livage & Sanchez, 1992).

O meio alcalino produz nucleófilos mais fortes, através da desprotonação do grupo hidróxi dos ligantes:

Neste esquema “L” é o metal ou o hidrogênio; B é o grupo OH⁻ ou NH₃ (meio alcalino). A velocidade de hidrólise no meio básico é maior do que no meio ácido. O meio alcalino direciona a reação através do centro das cadeias orgânicas, ao invés das extremidades, o que leva a formação de compostos mais compactos, mais ramificados (Livage & Sanchez, 1992) e isto tende a gerar compostos com maior área superficial.

Mesoestruturação por Surfactantes.

Alguns surfactantes são capazes de promover uma estruturação em óxidos obtidos pelo método sol-gel. A autoestruturação de surfactantes anfifílicos pode gerar mesoestruturas nas partículas do sol. Isso acontece pela organização espontânea (automontagem) de moléculas ao redor de estruturas definidas de surfactantes em meio aquoso através de interações não covalentes (Kitazawa *et al.*, 2003).

Após a gelificação das partículas estruturadas no sol, o surfactante pode ser retirado, mantendo a mesoestrutura formada na etapa de automontagem. Um exemplo desse comportamento é ilustrado na Figura 1.4 na qual uma mesoestrutura altamente organizada de sílica, MCM-41, é formada (Beck *et al.*, 1992).

Figura 1.4. Mecanismos propostos para a formação de MCM-41: (1) a partir da evolução do cristal líquido e (2) a partir da estruturação do silicato (Beck *et al.*, 1992).

Esse tipo de material pode apresentar características mais interessantes que os obtidos pela rota sol-gel simples, pois os mesoporos gerados podem levar a materiais com maior área superficial ativa. Materiais mesoporosos tem os poros variando entre 2 e 50 nm.

A eficiência da titânia em processos catalíticos e em células fotoeletroquímicas tende a aumentar com a utilização de compostos mesoporosos e mesoestruturados.

Para este trabalho foram escolhidos três surfactantes: Pluronic^R P123 (P123) produzido pela Basf; Brij^R 98 e Brij^R 700, ambos da Aldrich.

O P123 é um copolímero tribloco, de nome [poli(óxido de etileno) – poli(óxido de propileno) – poli(óxido de etileno)] – PEO-PPO-PEO; sua massa molar é de aproximadamente 5800 g.mol⁻¹, possui cadeia ramificada e sua fórmula é representada por:

O Brij 98 (B98) tem massa molar 1149, 56 g.mol⁻¹, cadeia linear e fórmula:

O Brij 700 (B700) tem massa molar aproximada de 4670 g.mol^{-1} , cadeia linear e fórmula:

O Brij700 e o Brij98 são poli-éteres, sendo o B700 de cadeia maior. Tem-se, então, a possibilidade de se comparar o efeito da variação do tamanho da cadeia do surfactante na síntese dos óxidos, e também comparar o efeito da cadeia ser linear ou ramificada.

Fotodegradação.

A partir do início do século XVIII, com o maior desenvolvimento industrial no planeta, passou-se a gerar também maior quantidade de resíduos industriais. Tais resíduos contaminam o meio ambiente, as águas e são subprodutos indesejados das indústrias. Neste contexto é de fundamental importância a geração de mecanismos, reações, métodos que eliminem os dejetos produzidos pela indústria. Já nas últimas décadas do século XX a maior parte das grandes indústrias passou a ter maior preocupação ambiental, procurando reduzir ou até eliminar os poluentes gerados. Mesmo estas indústrias, que antes só visavam a lucros, perceberam a importância da sustentabilidade e passaram a investir em pesquisas com substâncias para tratar seus resíduos. A fotodegradação catalítica, entre outros processos, desempenha importante papel neste contexto, pois permite a conversão de resíduos orgânicos em gás carbônico ou substratos não nocivos. A catálise para a degradação de compostos orgânicos que envolvem o TiO_2 e os óxidos de $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ está entre as mais promissoras, e por isto entre as mais estudadas. A fotocatalise com o óxido

em meio à luz ultra-violeta é um método eficaz, simples, de baixo custo e que vem gerando excelentes resultados. O número de publicações referentes à pesquisa com TiO_2 e fotocatalise passou de cerca de 300 em 1992 para mais de 1800 em 2005 (Thompson & Yates, 2006), o que mostra como este material vem se tornando extremamente importante. É interessante notar que nestes processos a forma anatase de TiO_2 é muito mais efetiva que a rutilo, o que torna a síntese de anatase pura ainda mais importante (Thompson & Yates, 2006).

2. OBJETIVOS.

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma nova rota de síntese de TiO_2 mesoestruturado de baixo consumo de energia que não envolva uma etapa de calcinação para eliminação do surfactante, bem como a caracterização físico-química dos compostos obtidos. A nova rota também deverá ser utilizada para a síntese de óxido misto titânio-zircônio.

Para atingir estes objetivos foram testados variações nos precursores, para que fosse possível verificar o efeito destas sobre o material obtido. Foram realizadas variações no surfactante utilizado, em sua quantidade; no ácido usado como catalisador e no alcóxido precursor. Também foi feita uma rota usando-se catálise alcalina, seguindo-se o mesmo método proposto.

O objetivo final é obter uma rota eficiente e economicamente viável, bem como padronizar as quantidades e as substâncias que melhor se adaptam a este método. Uma vez padronizado o método, pode-se produzir um material único e testá-lo em diferentes aplicações, como a foto catálise e em células foto eletroquímicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS.

3.1. Rotas de Síntese.

Os materiais utilizados neste trabalho para a síntese da titânia e do óxido misto titânia/zircônia foram manuseados da forma como recebidos, sem purificação posterior. Foram usados os precursores alcóxidos tetra-isopropóxido de titânio (TiTIP) Gelest Inc., MM= 284, 25 g.mol⁻¹; tetra-n-butóxido de titânio (TiTBT), Gelest, MM=340,26 g.mol⁻¹; tetra-n-propóxido de zircônio (ZrTNP) 70% em propanol, Gelest, MM=327,56 g.mol⁻¹; tetra-n-butóxido de zircônio (ZrTBT) 80% em n-butanol, Gelest, MM = 383, 68 g.mol⁻¹; etanol (C₂H₅OH) absoluto P.A. Merck, MM = 46, 07 g.mol⁻¹; ácido clorídrico (HCl) 37% P.A., Merck, MM=36,46 g.mol⁻¹; ácido nítrico (HNO₃) 65% P.A., Merck, MM= 63,01 g.mol⁻¹; e os surfactantes Plunoric[®] P123 (P123), Basf; Brij 98[®] (B98) (aldrich) e Brij 700[®] (B700) (Aldrich).

A proporção entre os precursores é de 1 mol de alcóxido; 20 mol de etanol; 0,75 mol de catalisador; 4 mol de água e as massas de surfactantes de 0,21g e 1,26g (Kitazawa *et al.* 2003). Optou-se utilizar-se uma massa intermediária de surfactante, 0,76g, para a avaliação da variação das quantidades deste sobre o valor de área superficial dos compostos sintetizados.

3.1.1. Síntese Ácida de TiO_2

A síntese da titânia é afetada de modo direto por pequenas variações no método. Por isso é necessário padronizar todas as etapas, visto qualquer alteração, como a sequência de adição dos reagentes, por exemplo, provoca modificações nas características do composto obtido. A primeira etapa do trabalho concentrou-se em encontrar uma nova rota de síntese e também padronizá-la, de modo a evitar resultados diversos provocados por pequenas alterações na síntese.

No início optou-se por seguir a rota sol-gel com as proporções e o método já estabelecidos: dissolução do precursor alcóxido em etanol, agitação magnética por 1 hora, adição de surfactante e água, agitação magnética por 24 horas, secagem e calcinação (Kitazawa *et al.* 2003). No entanto a calcinação para a eliminação do surfactante não foi realizada. As altas temperaturas de calcinação podem levar ao colapso das mesoestruturas, diminuindo a área superficial do composto obtido, além de apresentar maior custo energético. Como alternativa, foi proposta a extração com etanol em extrator Soxhlett, para a remoção do surfactante. Porém, esta extração inicialmente não foi possível, pois o TiO_2 obtido após a secagem dissolvia-se novamente no etanol, retornando à forma sol, o que impossibilitava a separação do surfactante.

A alternativa encontrada foi o tratamento hidrotérmico. Este método promove o crescimento das estruturas ao redor das micelas de surfactante, aumentando o tamanho das partículas sintetizadas. Após as vinte e quatro horas de agitação, o material é submetido a tratamento hidrotérmico em autoclave, o que permite uma estabilização das partículas do óxido. O material, depois de acondicionado em recipiente adequado é submetido ao

tratamento hidrotérmico em temperatura de 127°C e pressão de 1,5 atm durante cerca de trinta minutos. Após diversos testes e sínteses chegou-se à rota final:

Na primeira etapa o surfactante é totalmente dissolvido em etanol. O meio então é acidificado, HCl ou HNO₃ e só então é adicionado o precursor alcóxido. Deixa-se sob agitação magnética por 1 hora e então é adicionado água. Após mais 24 horas de agitação magnética o sol é acondicionado em recipiente adequado e submetido ao tratamento hidrotérmico nas condições já descritas. O material é seco e submetido à extração por solvente, conforme a Figura 3.1.

Figura 3.1. Esquema geral da rota de síntese sol-gel.

As amostras catalisadas por HCl mostram após este tratamento a presença de um sobrenadante quase transparente e um corpo de fundo esbranquiçado, o óxido. Após um tempo em repouso o sobrenadante é facilmente removido, e o composto é seco a temperaturas em torno de 50 a 60° C para a eliminação do solvente. As amostras catalisadas por HNO₃, no entanto, apresentam comportamento distinto, ao contrário das fases distintas, obtém-se uma única fase, pastosa e de cor amarelada, que ocupa volume maior do que o ocupado pela amostra antes do tratamento, e que ainda libera forte cheiro de álcool. Estas amostras também foram submetidas à secagem. A amostra catalisada por HNO₃ têm uma secagem mais lenta, e o sólido obtido, uma mistura de TiO₂ e surfactante, apresenta aspecto amarelado, diferente das amostras de titânia obtidas por outros métodos. Esta cor amarelada manteve-se mesmo após a extração por solvente.

A remoção do surfactante é feita por extração com etanol em um extrator do tipo Soxhlett durante vinte e quatro horas. Algumas amostras foram calcinadas em mufla por 1h a 450° C, tendo uma etapa intermediária de 200° C por 1 h durante esta calcinação.

Para verificar a eficácia do processo de extração por solvente, foi realizado o seguinte experimento: duas amostras de TiO₂ foram preparadas, uma através do processo sol-gel sem a utilização de surfactante, e outra usando TiTBT/HNO₃/P123, que foi dividida em duas partes, das quais uma foi submetida a extração com etanol por 24h. As três amostras foram então secas em estufa a 60 °C por 12 h, pesadas e aquecidas a 800 °C por 3 horas em mufla, sob atmosfera normal. Após o aquecimento, as amostras foram resfriadas em dessecador e novamente pesadas. A amostra sem surfactante mostrou uma perda de massa de cerca de 21%, enquanto as perdas na amostra preparada com surfactante foram de 31% para a extraída com etanol e 45% para a que não sofreu extração. Esse resultado

mostra que o processo de extração, se não chega a remover totalmente o surfactante, é suficiente para remover grande parte dele. Ressaltamos ainda que a própria presença de surfactante na síntese do material certamente altera a sua estrutura porosa, de modo que não é possível afirmar com certeza através deste experimento se houve ou não remoção total do surfactante no processo de extração com etanol.

Para esclarecer essa questão, o mais adequado seria a realização de experimentos de análise térmica, especialmente análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (DTA).

3.1.2. Síntese Ácida $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Na síntese dos óxidos mistos utilizou-se a mesma rota definida na primeira etapa do trabalho. Manteve-se a proporção de 1 mol de alcóxido precursor, no entanto foram feitas diferentes proporções: 0,95 mol TiTBT/0,05 mol ZrTBT; 0,90 mol TiTBT/0,10 mol ZrTBT; 0,80 mol TiTBT/0,20 mol ZrTBT e 0,70 mol TiTBT/0,30 mol ZrTBT. Optou-se, também por diminuir a quantidade de surfactante para 0,11 g por mol de alcóxido, exceto na proporção 7:3, em que se trabalhou com 0,21 g por mol de alcóxido. As amostras foram preparadas com o catalisador HCl e B700; e HNO_3 com P123 e B98, pois estes mostraram com a titânia uma tendência de serem as combinações que levaram a um material com maior área superficial.

3.1.2.1. Síntese Alcalina de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

O meio alcalino tende a gerar compostos de maior área superficial devido à maior velocidade de hidrólise (Brinker & Scherer, 1990). A rota a ser seguida foi a mesma da rota ácida (item 3.1.1), porém com algumas adaptações. Inicialmente, pensou-se em utilizar NH_3 aquoso para se obter o meio alcalino. Utilizou-se o hidróxido de amônio P.A. – A.C.S. Synth, $\text{MM} = 35,05 \text{ g.mol}^{-1}$ com teor de NH_3 entre 28 e 30%. A água foi adicionada na primeira etapa do processo, pois o hidróxido de amônio já é solução aquosa, e a hidrólise se inicia logo após a adição do alcóxido. No entanto, não foi feita a correção da quantidade de água, ou seja, não foi descontada a quantidade de água presente na solução de amônia. Também a quantidade de etanol foi alterada, pois logo após a adição do alcóxido formou-se um gel bastante rígido que não permitiu a agitação magnética. Adicionou-se mais 14 mol de etanol para a obtenção de um sol em que fosse possível a agitação magnética. A quantidade de surfactante foi de 0,21g por mol de alcóxido. Após o tratamento hidrotérmico as amostras ficaram mais tempo em repouso para que fosse possível se eliminar o sobrenadante. Deixou-se por quatro dias as amostras em repouso até que ocorresse melhor separação das fases. Eliminou-se então o sobrenadante e iniciou-se o processo de secagem das amostras em temperatura por volta de 70°C em frascos erlenmeyer sobre chapa elétrica de aquecimento. Durante esta etapa a amostra sintetizada com P123 sofreu uma reação fortemente exotérmica, quebrando o erlenmeyer. A amostra com B98 apresentou o mesmo comportamento, expelindo TiO_2 por toda a capela. Após estas ocorrências a temperatura de secagem da amostra com B700 foi diminuída para cerca de 30°C e a secagem transcorreu sem problemas. As causas deste comportamento ainda

não foram determinadas. Uma possibilidade é a formação de uma camada rígida da mistura óxido-surfactante na sua superfície, aprisionando o álcool que, sob pressão, acabou por ser expelido de forma abrupta e violenta.

Para tentar diminuir a velocidade da hidrólise e evitar a adição de água logo na primeira etapa do processo optou-se pelo hidróxido de potássio (KOH) para se alcalinizar o meio. Utilizou-se KOH P.A., Merck, $MM = 56,11 \text{ g.mol}^{-1}$. A base foi primeiro dissolvida em etanol, obtendo-se uma solução $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$. A seguir, adicionou-se o surfactante (0,21g por mol de alcóxido) e deixou-se em agitação magnética por cerca de uma hora, para a total dissolução o surfactante. A quantidade de etanol utilizada foi a mesma utilizada para a síntese com NH_3 . Após este tempo o alcóxido foi adicionado e não se verificou nenhuma mudança no meio reacional. Após uma hora de agitação magnética foi adicionado água. Neste momento o sistema foi adquirindo rapidamente a coloração esbranquiçada, indicando a ocorrência da hidrólise. As etapas seguintes seguiram as já relatadas, e durante a secagem das amostras não foi verificado nenhum problema.

3.2. Área Superficial Específica (S).

Para a análise da área superficial, diâmetro e volume de poros foi utilizado o equipamento **NOVA 1000e** *Quantachrome Instruments*[®]. As medidas foram feitas com nitrogênio como adsorvente, a uma temperatura de 77 K. As amostras foram submetidas a vácuo por 100° C por 12 h para a total eliminação de resíduos de solvente e água adsorvida. Foram utilizados os métodos ponto único e multiponto, que fornece a área superficial com

maior precisão e uma isoterma de adsorção/dessorção completa, que permite a análise da estrutura porosa dos compostos.

3.3. Difratometria de Raios x (DRX).

Os difratogramas foram obtidos num equipamento **MiniFlex Rigaku®** usando radiação K_{α} do cobre com $\lambda = 0,15418$ nm. O intervalo de varredura foi de 2θ entre 10° e 60° ; a velocidade de varredura foi de $1^{\circ} \text{ min}^{-1}$; o passo de leitura foi de $0,2^{\circ}$. A potência foi de 30kV/15mA.

3.4. Espalhamento de Raios x de Baixo Ângulo (SAXS).

A presença mesoestruturas ordenadas podem ser detectadas por picos característicos da análise do espalhamento de raios x de baixo ângulo, com valores entre $0 \leq 2\theta \leq 5^{\circ}$.

Os experimentos de SAXS foram realizados em um gerador de raios x de ânodo rotatório da marca Rigaku, operando a 10 kV, 200 mA e utilizando radiação monocromática CuK_{α} (1,5418 Å). A faixa de vetores de onda utilizada foi $\sim 0,01 \text{ Å}^{-1} < q < 0,35 \text{ Å}^{-1}$. Foi empregado um caminho de vácuo entre a amostra e o detector. A detecção dos raios x espalhados foi realizada por 2 horas em um detector de gás, sensível à posição, para registrar o vetor de espalhamento $(4\pi \sin \theta)/\lambda$, sendo θ metade do ângulo de espalhamento (verificou-se a intensidade de espalhamento de modo a evitar-se danos ao detector). A câmara SAXS possui foco linha e colimação por fendas. O espalhamento do suporte da amostra foi subtraído da medida de intensidade total. As amostras foram acondicionadas no interior de um capilar com diâmetro igual a 1 mm.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM) JEOL JSM 7401 F, usando o detector de elétrons secundários (SEI), com acelerações variando entre 2 e 5 kV e uma distância de observação entre 3 e 8 mm.

3.6. Atividade Fotocatalítica.

As análises foram feitas em um espectrofotômetro *Agilent* 8453E UV-VISIBLE. Foram selecionadas algumas amostras para testes como fotodegradadores. O corante utilizado foi o Vermelho Remazol. Foi utilizado como referência o TiO_2 comercial P-25, Degussa, com área superficial em torno de $50\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ segundo dados dos fabricante. Os testes foram realizados em um reator continuamente resfriado utilizando uma lâmpada de vapor mercúrio se bulbo, que emite na região do ultravioleta, variando o comprimento de onda de 250nm a 600nm, aproximadamente. Para proteger a lâmpada da solução do corante, foi usada uma camisa de quartzo, conforme a Figura 3.6.1.

Figura 3.6.1. Esquema geral da aparelhagem usada na fotodegradação de corantes.

Utilizou-se soluções de corante Vermelho Remazol de concentração 0,100 mg/L, e acidificadas até pH = 3 com solução 0,1 mol/L de ácido nítrico. Cada experimento utilizou 400mL da solução e 150mg de amostra de catalisador. Durante os testes cerca de 5 ml da solução eram recolhidos em intervalos de tempo pré-definidos: 4, 7, 10, 13, 15, 17 e 20 minutos. Estas amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção de 200 a 800 nanômetros.

O corante Vermelho Remazol (Figura 3.6.2) tem baixa taxa de degradação e foi o escolhido pois possibilita melhor estudo da ação catalítica dos compostos sintetizados.

Figura 3.6.2 Estrutura do corante Vermelho Remazol.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1. Síntese Ácida de TiO₂

4.1.1. Análise da Área Superficial e da Porosidade – Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Alguns trabalhos sobre os efeitos da quantidade de surfactantes na síntese de titânia (Calleja *et al*, 2004) apontavam que o aumento quantidade de surfactantes tende a produzir compostos com maior área superficial, fruto da maior organização micelar. A organização dos surfactantes em micelas ocorre quando a concentração micelar crítica (CMC) é alcançada. Esta concentração depende da natureza química do alcóxido precursor e também do solvente utilizado bem como das impurezas nele contidas (Alexandris and Anderson 1997; Jain *et al*, 2000; Desai *et al*, 2002; Beck *et al.*, 1992) A utilização da quantidade correta de surfactantes é extremamente importante para garantir a condensação efetiva do TiO₂ em torno de suas estruturas ordenadas, obtendo-se materiais mesoestruturados.

Após a padronização das etapas experimentais, foram sintetizadas amostras de TiO₂ a partir de TiTBT/HCl/surfactantes nas proporções e quantidades já descritas. A tabela 4.1.1.1 mostra os valores de área superficial para as amostras xerogel, que foram submetidas à extração por solvente, e calcinadas, que após a extração foram calcinadas a 450°C por 1 hora, com uma etapa intermediária de 1 hora a 200°C, elevando-se a temperatura 1°C por minuto.

Tabela 4.1.1.1: Valores de área superficial, método BET, para as amostras de TiO_2 obtidas usando TiTBT como precursor e HCl como ácido. Valores em m^2g^{-1} . Os valores entre parênteses correspondem ao volume total de poros, com valores em cm^3g^{-1} .

Massa de Surfactante (g/mol alcóxido)	P123		Brij 700		Brij 98	
	Xerogel	Calcinado	Xerogel	Calcinado	Xerogel	Calcinado
0,21	286 (0,273)	96	275 (0,230)	90	272 (0,216)	100
0,74	241	102	251	90	272	100
1,26	268	103	263	100	278	104

Verifica-se que o aumento na quantidade de surfactante da ordem de seis vezes não provoca um aumento significativo da área superficial, isto permite o uso de quantidades menores dessas substâncias. O fato de não haver um aumento de área superficial em relação ao aumento na quantidade de surfactante deve-se, provavelmente, ao fato de já ter sido atingida a concentração micelar crítica (CMC). Embora esta não tenha sido determinada experimentalmente neste trabalho, é possível concluir que ela é alcançada a partir de quantidades menores de surfactantes, o que é uma vantagem do ponto de vista econômico.

A natureza do surfactante pouco altera as áreas superficiais obtidas, com o P123 levando aos valores maiores. A calcinação das amostras após a extração produziu compostos com áreas superficiais próximas, variando entre 90 e 104 m^2g^{-1} . Análises de outras amostras através do método ponto único de BET mostraram que os valores não se diferenciavam muito destes.

A análise das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio variando os surfactantes é mostrada na Figura 4.1.1.1.

Figura 4.1.1.1. Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras de TiO_2 sintetizadas a partir de TiTBT/HCl mostrando o efeito na variação do surfactante.

As amostras têm área superficial próximas, com o P123 fornecendo maior valor. As três isothermas são do tipo IV, com histerese do tipo H2, segundo a classificação IUPAC (Sing *et al*, 1985), característica de material mesoporoso e associada com a ocorrência da

condensação de poro (Lowell *et al.*, 2004). Nota-se também que, no caso da amostra preparada com P123, o volume total adsorvido é maior, próximo de $180 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

O mesmo método foi utilizado para a síntese com o catalisador HNO_3 , que tende a aumentar a protonação durante a hidrólise do alcóxido. Os valores de área superficial obtidos estão na tabela 4.1.1.2.

Tabela 4.1.1.2: Valores de área superficial, método BET, para as amostras de TiO_2 obtidas usando TiTBT como precursor e HNO_3 como ácido. Valores em $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os valores entre parênteses correspondem ao volume total de poros, com valores em $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Massa de Surfactante (g/mol alcóxido)	P123	Brij 700	Brij 98
0,21	277 (0,238)	375 (0,293)	328 (0,212)
0,74	291	325	331
1,26	325	277	324

Com a utilização do ácido nítrico, o surfactante também pouco afeta os valores de área superficial das amostras. Para estas sínteses o Brij 700 forneceu os compostos com maiores valores. Comparando-se as duas rotas percebe-se que a síntese com Brij 98 produziu os compostos de menor área superficial e que com ambos ácidos ocorre pouca variação dos valores. O surfactante Brij 700 mostrou-se o mais adequado para o precursor TiTBT pois produziu, de modo geral os maiores valores de área superficial.

A rota de síntese foi testada com um precursor alcóxido diferente: o tetra isopropóxido de titânio (TiTIP). Os valores de área superficial estão na tabela 4.1.1.3.

Tabela 4.1.1.3: Valores de área superficial, método BET, para as amostras de TiO_2 obtidas usando TiTIP como precursor e HCl como ácido. Valores em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Os valores entre parênteses correspondem ao volume total de poros, com valores em $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$.

Massa de Surfactante (g/mol alcóxido)	P123	Brij 700	Brij 98
0,21	274 (0,217)	237 (0,153)	247 (0,182)
0,74	272	307	254
1,26	251	292	269

Observa-se novamente que o aumento da quantidade de surfactante não leva a variações significativas das áreas superficiais dos compostos. O surfactante Brij 700 novamente leva aos compostos de maior área superficial. Ao comparar-se o desempenho deste surfactante com a síntese utilizando TiTBT (tabela 4.1.1.1) o TiTIP produz os compostos de maior área superficial. O mesmo ocorre com os outros surfactantes, o TiTIP produz compostos de maior área superficial, e o Brij 98 produz os de menor área com ambos os alcóxidos precursores.

Foi, então, realizada a síntese com compostos não testados, o TiTIP e o HNO_3 . Os valores de área superficial estão na tabela 4.1.1.4.

Tabela 4.1.1.4: Valores de área superficial, método BET, para as amostras de TiO_2 obtidas usando TiTIP como precursor e HNO_3 como ácido. Valores em $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Os valores entre parênteses correspondem ao volume total de poros, com valores em $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$.

Massa de Surfactante (g/mol alcóxido)	P123	Brij 700	Brij 98
0,21	366 (0,268)	402 (0,312)	376 (0,271)
0,74	332	365	350
1,26	347	374	370

A utilização dos precursores TiTIP/HNO₃ foi a que produziu compostos de maior área superficial, todos acima de 300 m².g⁻¹, e com a utilização do Brij 700 chegou-se ao valor de 402 m².g⁻¹. Analisando-se os dados percebe-se nitidamente a irrelevância da utilização de quantidades elevadas de surfactantes, e o Brij 700 como melhor surfactante de maneira geral, embora o P123 também tenha produzido compostos de elevada área superficial. O Brij 98 é, em todos os casos, o surfactante que leva a valores mais baixos de área superficial.

A isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para alguns compostos utilizando o P123 é mostrada na Figura 4.1.1.2.

As análises das isotermas mostram histerese do tipo IV, com abertura do tipo H2, segundo a IUPAC (Sing *et al*, 1985), variando-se tanto o precursor alcóxido quanto o ácido utilizado. Obteve-se materiais mesoporosos, sendo que a combinação TiTIP/HNO₃ é a que produziu compostos de maior área superficial. Esta combinação também leva a um maior volume de poros em relação às demais. As amostras preparadas com HCl mostram, além de uma menor área superficial, um menor volume de poros. Ressaltamos, porém, que estes valores de área superficial, embora menores que os observados nos compostos preparados com HNO₃, ainda assim são bastante elevados quando comparadas ao TiO₂ comercial, Degussa P25, que possui S=50 m².g⁻¹ ou com o Solaronix, utilizado em células fotoeletroquímicas, que possui S=120 m².g⁻¹.

Figura 4.1.1.2. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para as amostras de TiO_2 mostrando os efeitos na variação do precursor alcóxido e do ácido.

De modo geral o método desenvolvido induz formação de materiais mesoporos, em qualquer combinação alcóxido/ácido/surfactante. Em se tratando de maior área superficial, o HNO_3 é o ácido a ser utilizado com TiTIP, enquanto que o HCl mostra melhor desempenho com o TiTBT, mas as variações não são tão significativas a ponto de se preterir um ou outro ácido. Para o HCl ambos alcóxidos produzem compostos de área superficial próximas. Para o HNO_3 , no entanto a diferença entre os alcóxidos é maior. Para

o P123 tem-se $S=277 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o TiTBT, e $S=366 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para o TiTIP. Para o Brij 700 a diferença é de $375 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $402 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivamente.

4.1.2 Difratometria de Raios x.

A difratometria de raios x é uma das principais técnicas de caracterização de sólidos. É utilizada para determinar entre outras características a estrutura cristalina, e o grau de cristalinidade do sólido.

Esta técnica baseia-se na observação de ângulos nos quais um feixe de raios x emitido sobre um cristal é refletido intensamente, por causa de interferências construtivas que um raio pode sofrer. Nestes casos, é possível determinar a distância entre os planos adjacentes de um cristal. Sabendo-se as distâncias existentes entre vários planos, pode-se determinar a estrutura cristalina do sólido (West, 1984; Skoog, *et al.*, 2006).

O fenômeno de difração de raios x em cristais ocorre tridimensionalmente de maneira semelhante ao que ocorre unidimensionalmente na difração da luz por uma grade de difração óptica. Numa grade de difração com linhas paralelas separadas por uma distância fixa, um feixe de luz incidente cujo comprimento de onda possua a mesma ordem de grandeza da largura da linha de difração é espalhado em todas as direções. Desse modo, ocorrem interferências entre as ondas que se originam de cada linha da grade. Em certas direções ou ângulos, feixes adjacentes podem estar em fase uns com os outros, ocorrendo então uma interferência construtiva, dando origem a um feixe difratado naquela direção, ou seja, um feixe que possui intensidade maior que os outros por ser criado a partir de interferências construtivas. Os ângulos em que ocorre a interferência construtiva são

governados pelo comprimento de onda da luz incidente, λ , e pela separação a entre as linhas da grade.

De maneira semelhante à difração da luz por uma grade óptica, um cristal, cuja estrutura apresenta padrões de repetição, é capaz de causar a difração de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda seja semelhante à distância entre os átomos do retículo cristalino, ou seja, da ordem de 0,1 nm.

Três tipos de difração são utilizados em estudos de cristais: raios x, elétrons e nêutrons. Destes, os raios x apresentam maior variedade de aplicação. Usa-se geralmente a radiação K_α emitida pelo cobre, com $\lambda = 0,15418$ nm. Quando os cristais difratam os raios x, os átomos atuam como fontes pontuais secundárias, causando o espalhamento da radiação incidente. De modo simplificado, quando ocorre a interferência construtiva entre os feixes espalhados, observa-se um pico intenso, cuja posição no difratograma pode ser utilizada para determinar a distância entre os átomos ou, em uma estrutura tridimensional, entre os planos da estrutura cristalina (West, 1984)

Se aplicados a sólidos de composição química conhecida, a difratometria de raios x pode determinar a estrutura cristalina de uma amostra. Assim, de acordo com as fichas catalográficas das diferentes fases cristalinas da titânia, pode-se determinar numa amostra quais fases estão presentes.

As diferentes fases cristalinas de todas as amostras foram identificadas pelos picos característicos, isto é, aqueles que aparecem em cada fase com intensidade relativa (Int) alta e separados de picos de outras fases, de acordo com os dados do JCPDF (International Centre for Diffraction Data, 1997).

Tabela 4.2.1. Dados dos índices de refração dos picos característicos das três fases cristalinas da titânia. (International Centre for Diffraction Data, 1997).

Anatase			Rutilo			Brookita		
2 θ	Int	(hkl)	2 θ	Int	(hkl)	2 θ	Int	(hkl)
25,281	100	101	27,446	100	110	30,807	90	121
48,049	35	200	36,085	50	101			
75,029	10	215	41,225	25	111			

A Figura 4.2.1 mostra os difratogramas do TiO_2 obtidos a partir de TiTBT e HCl, variando-se o surfactante e da amostra de Degussa P25 utilizado para efeito comparativo.

Os difratogramas mostram que as amostras sintetizadas apresentam baixa cristalinidade, evidenciada pelos picos largos e pouco intensos, e são formadas por anatase como fase única. A anatase tem energia superficial média menor do que a rutilo, e como o óxido de titânio no método sol-gel foi formado pela aglutinação de partículas nanométricas, isso pode explicar por que só a anatase foi formada (Silva Filho, 2007). Esta é outra vantagem da extração por solvente: além de se evitar o colapso das mesoestruturas devido às altas temperaturas, obtém-se anatase pura. Os difratogramas mostram também que a variação de surfactante não provoca variação na estrutura do TiO_2 formado.

Figura 4.2.1: Difratoograma das amostras de TiO_2 a partir de TiTBT/HCl variando-se o surfactante.

A Figura 4.2.2 mostra os difratogramas variando-se precursor e para uma amostra calcinada a 450°C

Nota-se que a estrutura cristalina determinada pela difratometria de raios x não é influenciada pelo precursor utilizado nem pelo surfactante. Os difratogramas apresentados são apenas alguns dos muitos que foram obtidos, sendo que todos mostram o mesmo padrão. Em todos os casos verifica-se a presença de anatase como fase única. Quando é feita a calcinação a 450°C por uma hora, nota-se apenas um aumento de cristalinidade, evidenciado pela presença de picos mais intensos e estreitos. A anatase continua presente como fase única. Todos os difratogramas obtidos para os materiais calcinados apresentam um padrão praticamente idêntico.

Figura 4.2.2: Difratoograma das amostras de TiO₂ mostrando o efeito da variação do precursor, do surfactante e da calcinação a 450 °C/1h.

4.1.3 Espalhamento de Raios x em Baixo Ângulo (SAXS).

Com o objetivo de conformar a formação de materiais mesoestruturados, foram obtidas curvas de espalhamento de raios x em baixo ângulo, em que a presença de picos de espalhamento está associada à presença de ordenamento em distâncias maiores que as observadas na estrutura cristalina do óxido, o que é associado à existência de mesoestruturas (Kitazawa *et al.*, 2003).

Figura 4.3.1: Curva de espalhamento da amostra de TiO_2 a partir de $\text{TiTBT}/\text{HCl}/\text{P123b}$.

Figura 4.3.2: Curva de espalhamento da amostra de TiO_2 a partir de $\text{TiTIP}/\text{HNO}_3/\text{B98b}$.
Intensidade (u.a.) por ângulo (2θ).

A amostra TiTBT/HCl/P123b mostra um pico em baixo ângulo torno de $2\theta = 0,5^\circ$, sugerindo a existência de um material mesoestruturado. A largura deste pico e a ausência de outros picos de reflexão indicam a presença de mesoestrutura ordenada em escala curta e a ausência de arranjos ordenados de longa distância (Zheng *et al*, 2003). As outras amostras preparadas com TiTBT não mostram estes picos de baixo ângulo, conforme exemplificado na Figura 4.3.2, o que evidencia a presença de materiais desordenados (Zheng *et al*, 2003). A única combinação de ácido e surfactante que levou a um composto mesoestruturado é HNO₃/P123, possivelmente devido ao fato de o P123 ser um surfactante de cadeia ramificada.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras de TiO₂ sintetizadas neste trabalho foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura para a análise da morfologia de sua superfície. Foi escolhida a amostra sintetizada a partir de TiTIP/HNO₃/P123-0,21g pois este demonstrou desempenho melhor que o óxido de titânio comercial nos testes de fotocatalise, descritos mais adiante. As Figuras 4.1.4.1 e 4.1.4.2 mostram as microscopias destas amostras.

As figuras mostram partículas com aglomerados esféricos e diâmetro médio variando entre 0,6 μm e 3 μm . São partículas de tamanhos irregulares.

Figura 4.1.4.1. Microscopia eletrônica do xerogel de TiO₂ sintetizado a partir de TiTIP/HNO₃/P123-0,21g.

Figura 4.1.4.2. Microscopia eletrônica do xerogel de TiO₂ sintetizado a partir de TiTIP/HNO₃/P123-0,21g.

Por se tratar de materiais com condutividade elétrica muito baixa, todas as amostras sofreram com o acúmulo de carga, evidenciado pelas estrias brancas presentes nas micrografias. Assim, optou-se por realizar um recobrimento com carbono, visando atenuar ou eliminar este efeito. Nestas amostras é possível analisar melhor a morfologia das superfícies, mas deve-se considerar que a granulação fina observada nas imagens se deve ao recobrimento com carbono e não reflete a morfologia em menor escala das amostras. As Figuras 4.1.4.3 e 4.1.4.4 mostram as micrografias das amostras recobertas com carbono.

Figura 4.1.4.3. Microscopia eletrônica para o Xerogel de TiO₂ sintetizado a partir de TiTIP/HNO₃/P123-0,21g recoberto com carbono.

Figura 4.1.4.4. Microscopia eletrônica para o Xerogel de TiO_2 sintetizado a partir de $\text{TiTIP}/\text{HNO}_3/\text{P123}$ -0,21g recoberto com carbono.

4.2. Síntese Ácida de Óxido Misto $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$

O método de síntese sol-gel utilizando surfactante e tratamento hidrotérmico para a eliminação de surfactante mostrou-se eficaz para a síntese de TiO_2 , uma vez que produziu compostos com área superficial superior a $400 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, mesoestruturados e formados por anatase pura. O método foi, então, testado para a síntese de óxidos mistos de titânio e zircônio. A intenção é melhorar a eficiência da zircônia e da titânia em células eletroquímicas e em processos de fotocatalise (Zheng *et al*, 2003). Seguiu-se o método padronizado durante este trabalho (Figura 3.1) e optou-se pela proporção de 1 mol de mistura de alcóxidos; 20 mol de etanol; 0,75 mol de ácido e 4 mol de água.

4.2.1 Análise da Área Superficial e da Porosidade – Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Os valores de área superficial para os óxidos mistos estão na tabela 4.2.1.1.

Tabela 4.2.1.1: Valores de área superficial, método BET, e volume total de poros para as amostras de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtidas usando TiTBT-ZrTBT como precursor e HCl como ácido.

Proporção	Precursor	Ácido	Surfactante	S ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	V _{Tot} ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
(Ti +10% Zr)	TBT	HCl	Brij700	180	0,107
(Ti +20% Zr)	TBT	HCl	Brij700	189	0,112
(Ti +30% Zr)	TBT	HCl	Brij700	288	0,156

Os precursores escolhidos para as sínteses iniciais seguiram a proporção de Kitazawa e colaboradores (Kitazawa *et al*, 2003). O surfactante Brij 700 foi escolhido uma vez que na síntese ácida demonstrou, de modo geral, formar compostos de maior área superficial. As porcentagens de precursores mostradas na tabela refletem a proporção molar entre Ti e Zr. Tem-se 0,9 mol de TiTBT e 0,1mol de ZrTBT ; 0,8 e 0,2 mol e 0,7 e 0,3 mol, respectivamente nas outras sínteses, totalizando 1 mol. As quantidades de surfactante, no entanto, variaram. Para as amostras HCl/Brij 700 utilizou-se 0,21g de surfactante por mol de alcóxido. As sínteses com ácido nítrico utilizaram 0,11g de surfactante por mol de alcóxido. Nesta etapa do trabalho foi possível perceber que a maior quantidade de surfactante não aumentava a área superficial das amostras, e por vezes a diminuía. Por isso foi tentado a redução das quantidades, também para se estudar o efeito desta redução nos compostos. Os resultados para a diminuição do surfactante foram promissores, embora

tenha-se variado outros fatores, o que possibilita a redução da quantidade aplicada de surfactante para esta rota.

Os resultados de área superficial utilizando-se o HNO_3 estão na tabela 4.2.1.2.

A utilização do ácido nítrico neste caso foi destoante. Elevou-se consideravelmente a área superficial dos compostos obtidos. Chegou-se quase a triplicar o valor, Ti-Zr 8:2/HCl $S=189 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e Ti-Zr 8:2/ HNO_3 $S= 579 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Embora os surfactantes sejam diferentes, foi visto na síntese ácida que a diferença entre o Brij 700 e o P123 não é tão grande. Pode-se afirmar então que o ácido nítrico é melhor catalisador para a síntese de óxidos mistos titânio-zircônio. em termos da obtenção de uma área superficial maior.

Tabela 4.2.1.2: Valores de área superficial, método BET, e volume total de poros para as amostras de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ obtidas usando TiTBT-ZrTBT como precursor e HNO_3 como ácido.

Proporção	Precursor	Ácido	Surfactante	S ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	V _{Tot} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
(Ti+10% Zr)	TiTBT	HNO_3	P123	393	0,238
(Ti +20% Zr)	TiTBT	HNO_3	P123	579	0,396
(Ti +30% Zr)	TiTBT	HNO_3	P123	228	0,128
(Ti +5% Zr)	TiTBT	HNO_3	Brij98	336	0,293
(Ti +10% Zr)	TiTBT	HNO_3	Brij98	375	0,211
(Ti +20% Zr)	TiTBT	HNO_3	Brij98	325	—

4.2.2. Difratometria de Raios x.

Os materiais analisados por difratometria de raios x apresentam baixa cristalinidade, evidenciada por picos largos e pouco intensos, sendo que frequentemente são obtidos materiais amorfos, conforme pode ser observado na Figura 4.2.2.1

Figura 4.2.2.1. Difratomogramas das amostras mistas $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ na proporção Ti:Zr 8:2.

4.2.3. Espalhamento de Raios x em Baixo Ângulo (SAXS).

Para confirmar a formação de compostos mesoestruturados dos óxidos mistos foi realizado o experimento de espalhamento de raios x de baixo ângulo em algumas amostras. A Figura 4.2.3.1 mostra o resultado obtido para a amostra Ti/Zr 9:1 sintetizada a partir de tetra n-butóxido; HNO_3 e P123.

A amostra apresenta um pico no baixo sugerindo que houve a formação de material mesoestruturado (Zheng *et al*, 2003). Neste caso a amostra sintetizada com HNO_3 apresenta estrutura ordenada em curta distância, com pico $2\theta = 0,45^\circ$. Tanto as amostras com TiO_2 puro e $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ que desenvolveram mesoestruturas foram sintetizadas usando P123 como surfactante. Uma possível explicação seria o fato deste surfactante possuir maior massa molar, além de apresentar cadeia ramificada, e neste caso as ramificações do surfactante favorecem a mesoestruturação. Nos dois casos a obtenção de material mesoestruturado ocorreu quando se utilizou a menor quantidade de surfactante.

Figura 4.2.3.1: Curva de espalhamento da amostra Ti/Zr 9:1 sintetizada a partir de tetra n-butóxido; HNO_3 e P123.

4.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a amostra de óxido misto também foram obtidas micrografias de varredura para análise morfológica. Os resultados estão nas Figuras 4.2.4.1 e 4.2.4.2.

As imagens mostram partículas irregulares de aspecto liso e com elevada variação de tamanho, entre $0,5\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$. Formaram-se cacos de diversos tamanhos. Ao

compararmos estas amostras com a titânia pura, vê-se diferenças significativas na morfologia dos compostos formados, sendo a titânia mais agregada, e as partículas de titânia/zircônia mais dispersas, embora ambas possuam área superficial muito próximas (366 e $393 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ para TiO_2 e $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, respectivamente).

As amostras de óxido misto também sofreram acúmulo de carga, e foram recobertas com carbono. As Figuras 4.2.4.3 e 4.2.4.4 mostram microscopias destas amostras. É importante ressaltar novamente que o padrão granulado fino observado nas amostras refere-se ao recobrimento com carbono.

Figura 4.2.4.1. Micrografia do óxido misto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sintetizado a partir de TiTBT-ZrTBT 9:1/ HNO_3 /P123-0,11g.

Figura 4.2.4.2. Micrografia do óxido misto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sintetizado a partir de TiTBT-ZrTBT 9:1/ HNO_3 /P123-0,11g .

Figura 4.2.4.3. Micrografia do óxido misto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sintetizado a partir de TiTBT-ZrTBT 9:1/ HNO_3 /P123-0,11g , recoberto com carbono.

Figura 4.2.4.4. Micrografia do óxido misto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sintetizado a partir de TiTBT-ZrTBT 9:1/ HNO_3 /P123-0,11g , recoberto com carbono.

4.3. Síntese Alcalina de Óxido Misto Titânio Zircônio.

Para efeito de comparação e teste de possibilidades, foi tentado também o meio alcalino para a nova rota proposta. Para isso, usou-se inicialmente o NH_4OH . O objetivo principal era reproduzir a rota descrita na Figura 3.1, com a quantidade menor de surfactante, 0,11g por mol de alcóxido. Foi seguido o mesmo caminho: dissolução do surfactante em etanol sob agitação magnética; dissolução da solução de hidróxido de amônio. No entanto, por se tratar de solução aquosa, no momento em que se adicionou o alcóxido já se iniciou a hidrólise, de maneira rápida, formando uma suspensão branca. Isto impediu a continuação da agitação magnética. Foi adicionado etanol até que fosse possível continuar a agitação. O sistema permaneceu opaco. Após uma hora adicionou-se 4 mol de

água. Neste caso não houve correção do valor, ou seja, não se descontou da quantidade adicionada a quantidade já presente na solução de amoníaco, portanto esta rota foi realizada com maior quantidade de água. As etapas subsequentes seguiram o caminho normal: tratamento hidrotérmico, secagem, extração por solvente e secagem final. A alternativa para controlar a quantidade de água na hidrólise foi utilizar KOH puro, dissolvido em etanol para tornar o meio alcalino. Com o KOH após a adição da mistura de alcóxidos não houve a hidrólise imediata, apenas após a 1 hora de agitação magnética, quando se adicionou água, ela ocorreu, também de maneira rápida. A quantidade de água também não foi corrigida, portanto esta síntese ocorreu com quantidade menor de água em relação à síntese com solução de amônia. A hidrólise também foi rápida e formou-se uma suspensão. Foi adicionado etanol até que fosse possível continuar-se a agitação magnética.

4.3.1. Análise da Área Superficial e da Porosidade – Método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Foram sintetizadas amostras de a partir de TiTBT e ZrTBT na proporção 9:1 em mol, com P123 e NH_4OH e KOH. Os valores de área superficial foram elevados: 570 e 460 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, como o esperado para a rota alcalina, em que a hidrólise ocorre pela parte central das cadeias de alcóxidos, levando a produtos mais ramificados e gerando compostos de maior área superficial. A Figura 4.3.1.1 mostra as isotermas de absorção/dessorção de gás nitrogênio para estas amostras e as compara com as isotermas obtidas em meio ácido.

Trata-se de uma figura bastante interessante, pois mostra a variedade de estruturas porosas que se pode obter em função da variação dos precursores e pH do meio reacional.

A curva do material obtido com maior proporção de zircônio (em vermelho) é um exemplo típico do tipo I, geralmente observada em materiais microporosos, em que o preenchimento dos poros estreitos se dá em valores mais baixos de P/P_0 (Lowell *et al*, 2004). A diminuição do teor de zircônio causa alterações profundas na estrutura porosa do material. Na proporção 9:1 (curva em preto), observa-se uma isoterma do tipo IV, típica de materiais mesoporosos, cujas características principais são a presença de um platô em valores mais altos de P/P_0 , indicando o preenchimento dos poros a ocorrência de histerese, que é associada à condensação nos poros (Lowell *et al*, 2004; Sing *et al*, 1985).

Os materiais obtidos através da rota alcalina mostram isotermas do tipo II, característica de materiais macroporosos em que é possível a ocorrência de adsorção monocamada-multicamada. Sua característica principal é uma inflexão ou “joelho”, que indica o estágio em que se obtém uma monocamada de adsorvente sobre o material, a partir da qual passa a ocorrer a formação de multicamadas. (Lowell *et al*, 2004; Sing *et al*, 1985).

Figura 4.3.1.1.: Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para os óxidos mistos $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ proporção 9:1 mostrando os efeitos na variação do pH do meio reacional. Para mostrar o efeito da proporção Ti/Zr, mostramos também a curva da rota ácida com proporção Ti/Zr = 7:3.

4.3.2 Difratometria de Raios x.

A Figura 4.3.2.1 representa os difratogramas dos xerogéis obtidos pela rota alcalina e pela rota ácida.

Figura 4.3.2.1 Difratomogramas dos óxidos mistos de TiO₂-ZrO₂ obtidos a partir de TiTBT e ZrTBT com o surfactante P123 0,11 g por mol de alcóxido.

A amostra obtida pelo meio alcalino não possui picos bem definidos, característica de materiais amorfos, o que é condizente com sua elevada área superficial e com o fato da hidrólise ocorrer mais rapidamente e pelo centro das cadeias carbônicas dos alcóxidos. Esta amostra também possui um pico elevado em baixo ângulo, indicação de possível formação

de mesoestrutura. A amostra obtida pela rota ácida também possui elevada área superficial e, embora ainda seja pouco cristalina, já mostra evidência de picos atribuídos à anatase.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Amostras do óxido misto sintetizados com NH_4OH foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura. A Figura 4.3.3.1 representa esta amostra.

Figura 4.3.3.1. Micrografia do óxido misto de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sintetizado a partir de TiTBT-ZrTBT 9:1/ NH_4OH /P123-0,11g .

Observa-se agregados de aspecto bastante poroso, o que se reflete na elevada área superficial. As partículas têm tamanho médio entre 600 e 1000nm, conforme a Figura 4.3.3.2.

Figura 4.3.3.2. Micrografia do óxido misto de TiO_2 - ZrO_2 sintetizado a partir de TiTBT-ZrTBT 9:1/ NH_4OH /P123-0,11g .

Figura 4.3.3.3. Microscopia eletrônica para o Xerogel de TiO_2 - ZrO_2 sintetizado a partir de TiTBT-ZrTBT 9:1/ NH_4OH /P123-0,11g , recoberta com carbono.

Figura 4.3.3.4. Microscopia eletrônica para o Xerogel de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ sintetizado a partir de TiTBT-ZrTBT 9:1/ NH_4OH /P123-0,11g , com recoberta com carbono.

Comparando-se a morfologia de todas as amostras percebe-se a diferença que o meio reacional provoca: as partículas formadas no meio alcalino possui aspecto esponjoso enquanto que as formada no meio ácido são cacos de tamanhos variados. O TiO_2 puro possui aspecto mais arredondado e tamanho mais uniforme.

4.4. Testes de Fotodegradação.

Na primeira etapa dos testes de fotodegradação foi obtido um espectro UV-visível solução do corante Vermelho Remazol. Uma banda intensa de absorção em 523 nm foi observada (Figura 4.2.1), responsável pela coloração vermelha do corante. Com o tempo, ocorre a quebra das ligações do grupo cromóforo, diminuindo a absorção neste comprimento de onda.

Figura 4.4.1.: Espectro de absorção da solução de corante Vermelho Remazol.

A absorbância de uma solução é proporcional à sua concentração, pela Lei de Beer, $A = a \times b \times C$, sendo A a absorbância, a a absorvidade molar e C a concentração. Portanto, a diminuição da absorbância com o tempo é diretamente proporcional à diminuição da concentração do cromóforo, indicando sua degradação. Desta forma, para se ter uma estimativa do tempo de degradação, basta que se retire alíquotas cuja absorbância é determinada e comparada com a do corante não degradado. Foram feitos testes com alguns

dos materiais obtidos neste estudo e, para efeito de comparação, foi testada também a amostra de TiO_2 comercial P-25 Degussa.

Os resultados dos testes de fotodegradação são mostrados na Figura 4.2.2.

Figura 4.4.2: Porcentagem de degradação do grupo cromóforo sob ação do fotocatalisador TiO_2 .

—○— (f) Padrão TiO_2 Degussa P 25. —○— (a) TiO_2 a partir de $\text{TiTIP}/\text{HNO}_3/\text{P123}$; —○— (b) TiO_2 a partir de $\text{TiTBT}/\text{HCl}/\text{P123}$; —○— (c) $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 9:1 a partir de Butos/ $\text{HCl}/\text{P123}$; —○— (d) TiO_2 a partir de $\text{TiTIP}/\text{HNO}_3/\text{P123}$ calcinada a 450°C por 1 h.; —○— (e) TiO_2 a partir de $\text{TiTBT}/\text{HCl}/\text{P123}$ calcinada a 450°C por 1h.

Utilizando o Degussa P-25 como padrão comparativo a análise do gráfico fornece algumas informações. Foi possível sintetizar uma amostra – $\text{TiTIP}/\text{HNO}_3/\text{P123}$ – com desempenho ligeiramente superior ao da amostra comercial. Trata-se de um resultado promissor se considerarmos que esta é uma rota de síntese nova, desenvolvida neste trabalho, e que ainda pode ser aperfeiçoada. O ácido nítrico e o P123, que mostraram-se a

melhor combinação em termos de desenvolvimento de área superficial ao longo do projeto, confirmam esta tendência na aplicação prática. O composto TiTBT/HCl/P123, embora apresente evidências de mesoestruturação, não demonstrou a mesma atividade fotocatalítica que o óxido anterior.

Também se verifica que as amostras calcinadas apresentaram baixa atividade fotocatalítica, o que sugere que a calcinação não é uma etapa interessante para a atividade fotocatalítica. Deve-se ressaltar, entretanto, que ainda não foram realizados ensaios de recuperação e reutilização dos catalisadores, e que a etapa de calcinação pode afetar estas propriedades, levando a amostras com maior estabilidade estrutural e, portanto, maior reprodutibilidade de resultados.

A amostra Ti-Zr, da qual se esperava uma boa atividade fotocatalítica, também não correspondeu às expectativas. Conforme já foi relatado, vários pesquisadores otimizaram os efeitos catalíticos da titânia ao combiná-la com zircônia (Thompson & Yates, 2006 e referência ali contidas), porém esta amostra mostrou um baixo desempenho, talvez pelo teor de zircônia ser reduzido em relação ao de titânia. Pode-se aumentar a proporção de zircônia nas amostras futuras e então analisar seu desempenho.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho buscou-se desenvolver uma nova rota de síntese de TiO_2 mesoestruturado pelo método sol-gel com automontagem por surfactantes e analisar as amostras sintetizadas.

Através do tratamento hidrotérmico é possível sintetizar compostos mesoestruturados, com elevada área superficial e eliminar-se a etapa de calcinação para a remoção do surfactante, que é em grande parte removido através do método de extração por solvente. Embora esta extração não remova completamente o surfactante, a quantidade residual deste é pequena e não compromete a área superficial das amostras, além de pouco afetar sua atividade fotocatalítica. A nova rota proposta utiliza baixa quantidade de surfactante, permite a variação de precursores, como o alcóxido metálico e o catalisador ácido, o que propicia um grande número de possibilidades de síntese. As amostras sintetizadas de TiO_2 não revelam a presença de outra fase senão a anatase.

O método também permite a síntese de óxidos mistos titânio-zircônio e a variação do meio reacional. Através da rota alcalina obtiveram-se compostos com área superficial mais elevada do que a dos materiais obtidos pela síntese com catalisadores ácidos.

Os materiais testados como catalisadores na fotodegradação de um corante industrial mostraram resultados promissores. Uma amostra obteve desempenho superior ao da titânia comercial e outras mostraram resultados próximos. O baixo desempenho do óxido misto Ti-Zr verificado nestes testes, contrariando as pesquisas já realizadas, demonstra que esta técnica pode ser aprimorada.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS.

- Detalhar os estudos das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . Analisar estes resultados em termos de volume médio dos poros, tamanho médio dos poros e sua distribuição. Verificar a aplicabilidade dos métodos BJH (Barret-Joyner-Halenda) e DFT (Density Functional Theory) na análise destes resultados.
- Testar novos surfactantes e materiais alternativos como agentes de automontagem.
- Aumentar o tempo de duração do tratamento hidrotérmico e verificar os efeitos nas amostras sintetizadas.
- Testar o restante dos compostos obtidos quanto à sua atividade fotocatalítica.
- Testar a eficiência dos óxidos de titânio e mistos titânio-zircônio em células fotoeletroquímicas.
- Sintetizar os óxidos mistos de titânio-zircônio a partir do tetraisopropóxido e estudar novas proporções Ti-Zr.
- Aperfeiçoar a rota alcalina, buscando a melhor quantidade de álcali a ser utilizada, e também a melhor proporção entre os precursores.
- Testar diferentes maneiras de se obter o meio alcalino, como por exemplo, utilizando-se uma base fraca ou mesmo através da adição direta de amônia (NH_3) direto no sistema reacional.

7 **BIBLIOGRAFIA.**

ABREU, S. F., O titânio no Ceará, *Revista Trimensal do Instituto do Ceará*, p. 219-224, 1925.

AEGENTER, M., *Sol-Gel Science and Technology*, World Scientific, Singapura, 1989.

AL-DAWERY, I. A. H., BUTLER, E. G., Fabrication of high-temperature resistant oxide ceramic matrix composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 32, n. 8, p. 1007-1012, 2001.

ALENXANDRIS, P., ANDERSON, K., Effect of Solvent Quality on Reverse Micelle Formation and Water Solubilization by Poly-(ethylene oxide)/Poly(propylene oxide) and Poly(ethylene oxide)/Poly(butylene oxide) Block Copolymers in Xylene. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 194, p. 166-173, 1997.

ANANTA, S.,; TIPAKONTITIKUL, R.; TUNKASIRI, T.; Synthesis, Formation and Characteristics of zirconium titanate (ZT) powders., *Materials Letters* v. 57, p. 2637-2642, 2003.

ARIMA, M., KAKIHANA, M., NAKAMURA, Y., YASHIMA, M., YOSHIMURA, M., Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 79, p. 2847-2856, 1996.

BECK, J. S., VARTULI, J. C., ROTH, W. J., LEONOWICZ, M. E., KRESGE, C. T., SCHMITT, K. D., CHU, C. T.-W., OLSON, D. H., SHEPPARD, E. W., McMULLEN, S. B., HIGGINS, J. B., SCLENKER, J. L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

BRINKER, C. J., SCHERER, G.W., *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Londres, Inglaterra, 1990.

CALATAYUD, M., MARKOVITS, A., MINOT, C., Restoring the band-gap of metal oxides surfaces by redox adsorption. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, v. 709, p. 87-96, 2004.

CALLEJA, G., SERRANO, D. P., SANZ, R., PIZARRO, P., GARCIA, A., Study on the synthesis of high-surface-area mesoporous TiO₂ in the presence of nonionic surfactants. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 2485-2492, 2004.

CARP, O., HUISMAN, C. L., RELLER, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, p. 33-177, 2004.

COSENTINO, I.C.; MUCCILLO, E.N.S.; MUCCILLO, R.; VICHI, F.M.; Low-Temperature Sol-Gel Synthesis of Single-Phase ZrTiO₄ Nanoparticles, *Journal of Sol-Gel Science Technology*, v. 37, p. 31-37, 2006.

DESAI, P. R., JAIN, N. J., BAHADUR, P., Anomalous clouding behavior of an ethylene oxide–propylene oxide block copolymer in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 197, p. 19-26, 2002.

DIEBOLD, U., The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, v. 48, p. 53-229, 2003

DUAN, G., ZHANG, C., LI, A., YANG, X., LU, L., WANG, X., Preparation and characterization of mesoporous zirconia made by using a poly (methyl methacrylate) template, *Nanoscale Research Letters*, v. 3, n. 3, p. 118-122, 2008.

GARTNERA, M., SCURTUA, R., GHITA, A., ZAHAR, M., MODR, M., RAPALISC, C. T., KOKKORISC, M., KOR, G., Spectroellipsometric characterization of sol–gel TiO₂–CuO thin coatings, *Thin Solid Films*, v. 455-456, p. 417-421, 2004.

GARVIE, R. C., Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals, *Journal of Physical Chemistry*, v. 82, n. 2, p. 218-224, 1978.

GOTIC, M., IVANDA, M., SEKULIC, A., MUSIC, S., POPOVIC,S., TURKOVIC, A., FURIC, K., Microstructure of nanosized TiO₂ obtained by sol-gel synthesis, *Materials Letters*, v. 28, p.225-229, 1996.

HIRATSUKA, R. S., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Química Nova*, v. 18, p. 171-180, 1995.

ILER, R. K., *The Chemistry of Silica*, John Wiley and sons, New York, 1979.

IVANOV, A. V., LYSENKO, S. V., BARANOVA, S. V., SUNGUROV, A. V., ZANGELOV, T. N., KARAKHNANOV, E. A., Thermally stable materials based on mesostructured sulfated zirconia, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 91, p. 254-260, 2006.

JAIN, N. J., ASWAL, V. K., GOYAL, P. S., BAHADUR, P., Salt induced micellization and micelle structures of PEO/PPO/PEO block copolymers in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, v. 173, n. 1-3, p. 85-94, 2000.

JIANG, K. J., SUN, Y. L., SHAO, K. F., WANG, J. F., YANG, L. M., Dye-sensitized TiO₂ solid solar cell using poly(4-vinylphenyloxymethyltriphenylamine) as hole transport material. *Chinese Chemical Letters*, v. 14, n.10, p. 1093-1096, 2003.

JUNG, K. Y., PARK, S. B., JANG, H. D., Phase control and photocatalytic properties of nano-sized titania particles by gas-phase pyrolysis of TiCl₄, *Catalysis Communications*, v. 5, n. 9, p. 491-497, 2004.

KHALIL, K. M. S., ZAKI, M. I., Preparation and characterization of sol-gel derived mesoporous titania spheroids. *Powder Technology*, v. 120, n. 3, p. 256-263, 2001.

KIM, C. S., MOON, B. K., PARK, J. H., SON, S. M., Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route, *Journal of Crystal Growth*, v. 254, p. 405-410, 2003.

KITAZAWA, N., SAKAGUCHI, K., AONO, M., WATANABE, Y., Synthesis of mesostructured titanium dioxide films by surfactant-templated sol-gel method. *Journal of Materials Science*, v. 38, p. 3069-3072, 2003.

KUMAR, K. P., KEIZER, K., BURGGRAAF, A. J., OKUBO, T., NAGAMOTO, H., SHIGEHARU MOROOKA, S., Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation, *Nature*, v. 358, p. 48-50, 1992.

LEE, J. D., *Química Inorgânica Não Tão Concisa*, tradução da 5ª. edição inglesa, 1999, 4ª. reimpressão, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, Brasil, 2004.

LIM, K. T., HWANG, H. S., Synthesis of TiO₂ nanoparticles utilizing hydrated reverse micelles in CO₂, *Langmuir*, v. 20, p. 2466-2471, 2004.

LIU, K., ZHANG, M., SHI, K., FU, H., Large-pore mesoporous nanocrystalline titania thin films synthesized through evaporatio-induced self assembly, *Materials Letters*, v. 59, p. 3308-3310, 2005.

LIU, X. M., LU, G. Q., YAN, Z. F., Synthesis and stabilization of nanocrystalline zirconia with MSU structure. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 15523-15528, 2004.

LIVAGE, J., SANCHEZ, C., Sol-gel chemistry, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 145, p. 11-19, 1992.

LOWELL, S.; SHIELDS, J.E., THOMAS, M.A.; THOMMES, M.; *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; 1^a Edição, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 2004.

MAMAK, M., COOMBS, N., OZIN, G.J., Self-Assembling Solid Oxide Fuel Cell Materials: Mesoporous Yttria-Zirconia and Metal-Yttria-Zirconia Solid Solutions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 112, p. 8932-8939, 2000.

MATSUMOTO, Y., ISHIKAWA, Y., NISHIDA, M., LI, S., New electrochemical method to prepare mesoporous titanium(IV) oxide photocatalyst fixed on alumite substrate, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, p. 4204-4209, 2000.

McHALE, A. E., ROTH, R. S., Low-temperature phase relationships in the system ZrO_2 - TiO_2 , *Journal of the American Ceramic Society*, v. 69, p. 827-832, 1986.

NAGAVENI, K., SIVALINGAM, G., HEDGE, M. S., MADRAS, G., Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO_2 , *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 48, n. 2, p. 83-93, 2004.

NAVROTSKY, A., JAMIESON, J. C., KLEPPA, O. J., Enthalpy of Transformation of a High-Pressure Polymorph of Titanium Dioxide to the Rutile Modification, *Science*, v. 20, n. 158, p. 388-389, 1967.

OH, Y. C., LI, X. J., CUBBAGE, J.W., JENKS, W. S., Mechanisms of catalyst action in the TiO_2 -mediated photocatalytic degradation and *cis-trans* isomerization of maleic and fumaric acid. *Applied Catalysis B*, v. 54, p. 105-114, 2004.

PEDRAZA, F., VAZQUEZ, A., Obtention of TiO_2 rutile at room temperature through direct Oxidation of TiCl_3 , *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 60, n. 4, p. 445-448, 1999.

PHONTHAMMACHAI, N., CHARASSAMEEWONG, T., GULARI, E., JAMIESON, A. M., WONGKASEMJIT, S., Structural and rheological aspect of mesoporous nanocrystalline TiO_2 synthesized via sol-gel process. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 66, p. 261-271, 2003.

POHL, A. *Dissertação de Doutorado*, Uppsala University, 2004.

RAVEENDRANP., ESWARAMOORRTHY, M., BINDU, U., CHATETERJEE, M., HARUTA, Y., KAWANAMI, H., MIZUMAKI, F., Template-free formation of meso-structured anatase TiO_2 with spherical morphology, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 2007-2011, 2008.

SCHMIDT, S., BEYER, S., KNABE, H., IMMICH, H., MEISTRING, R., GESSLER, A.,
Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology
applications, *Acta Astronautica*, v. 55, p. 409-420, 2004.

SHARIKOV, F. Y., IVANOV, V. K., SHARIKOV, Y. V., TRET'YAKOV, Y. D.,
Mechanism and kinetics of the hydrothermal synthesis of titanium dioxide. *Russian Journal
of Inorganic Chemistry*, v. 51, n. 12, p. 1841-1845, 2006.

SILVA FILHO, R. B., Estudo analítico de síntese de titânia, *Dissertação de Mestrado*,
Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A.,
ROUQUEROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid
Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity
(Recommendations 1984), *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a.
edição, reimpressão, 2006.

TACHIKAWA, T., TOJO, S., FUJITSUDA, M., MAJIMA, T., Formation of the dimmer
radical cation of aromatic sulfide on the TiO₂ surface during photocatalytic reaction.
Langmuir, v. 20, n. 11, p. 4327-4329, 2004.

TANAKA, K., CAPULE, W. F. V., HISANAGA, T., Effect of crystallinity of TiO_2 on its photocatalytic action, *Chemical Physics Letters*, v. 187, p. 73-76, 1991.

THOMAS, R., BHAKTA, R., EHRHART, P. FISCHER, R. A., WASER, R., DEVI, A., Liquid injection MOCVD of TiO_2 and SrTiO_3 thin films from $[\text{Ti}(\text{OPr}^i)_2(\text{tbaoac})_2]$: Film properties and compatibility with $[\text{Sr}(\text{thd})_2]$, *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p. 9135-9140, 2007.

THOMPSON, T. L., YATES, J. T., Surface science studies of the photoactivation of TiO_2 - new photochemical process, *Chemical Reviews*, v. 106, n. 10, p. 4428-4453, 2006.

WEI, M., KONISHI, Y., ZHOU, H., YANAGIDA, M., SUGIHARA, H., ARAKAWA, H., Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of mesoporous titanium dioxide, *Journal of Materials chemistry*, v. 16, p. 1287-1293, 2006.

WEST, A. R., *Solid State Chemistry and Its Applications*, John Wiley and sons, New York, 1984.

WU, Z. G., ZHAO, Y. X., LIU, D. S., The synthesis and characterization of mesoporous silica–zirconia aerogels. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 68, p. 127-132, 2004.

YIN, S., FUJISHIRO, Y., WU, J., AKI, M., SATO, T. J., Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions, *Journal of Materials Processing Technology*, v. 137, p. 45-48, 2003.

YU, C. Y., HYODO, T., SHIMIZU, Y., EGASHIRA, M., Preparation of thermally stable mesoporous TiO_2 powder and its gas sensor application. *Electrochemistry*, v. 71, n. 6, p. 475-480, 2003.

ZHENG, J.-Y., QIU, K.-Y., WEI, Y., Investigation of Zr-incorporated mesoporous titania materials via nonsurfactant template sol-gel route: Synthesis, Characterization and stability, *Journal of Materials Science*, v.38, p. 437-444 (2003).

ZHOU, W., LIU, K., FU, H., PAN, K., ZHANG, L., WANG, L., SUN, C.-C., Multi-modal mesoporous TiO_2 - ZrO_2 composites with high photocatalytic activity and hydrophilicity, *Nanotechnology*, v. 19, p 1-7, 2008.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Eiwalt Rodolfo Hanzl

São Paulo, SP, 20 de maio de 1971.

EDUCAÇÃO

Ensino Médio: E. E. Padre Manoel de Paiva. Término: 1988

Universidade Mackenzie, São Paulo, SP. Graduado em 1993.
Química, Licenciatura e Bacharelado.

Universidade Estadual Paulista UNESP, Assis, SP. Graduado em 2004.
Letras, Licenciatura em Português e Língua Alemã.

Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.
Mestrado em Química Inorgânica.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Especialização em Língua Alemão. Escola IKI, Viena, Áustria, 2002.

OCUPAÇÃO

Professor de Química e Literatura no Colégio Universitário Taboão, 2008 até o presente.

Professor de Química no Curso Objetivo, Unidades Taboão da Serra e Cotia, 2009 até o presente.

PUBLICAÇÕES E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS.

HANZL, E. R., VICHI, F. M., Estudo Comparativo de Precursores Utilizados na Síntese de Óxido Misto de Titânio e Zircônio pelo Método Sol-Gel. 31ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindoia, SP. Livro de Resumos, 2008.

Poster.

HANZL, E. R., VICHI, F. M., Estudo Comparativo de Surfactantes Utilizados na Síntese de Óxido de Titânio Mesoestruturado pelo Método Sol-Gel. 31ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindoia, SP. Livro de Resumos, 2008.

Poster.

HANZL, E. R., LEITE, M. M., CHAGAS, M. O., VICHI, F. M., Photocatalytic Degradation of Comercial Dyes Using Mesostructured TiO_2 and $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$. XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Foz do Iguaçu, PR, 2008. Livro de resumos, 2008.

Poster